



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 97 729 T5** 2005.07.07

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 03/099421**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **102 97 729.1**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/16322**
(86) PCT-Anmeldetag: **22.05.2002**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **04.12.2003**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **07.07.2005**

(51) Int Cl.⁷: **B01D 53/48**
B01D 53/52, B01J 8/00, B01J 19/00,
C07C 7/00, C07C 7/12, C07C 7/13,
C10L 3/00, C10L 3/06, C10L 3/10

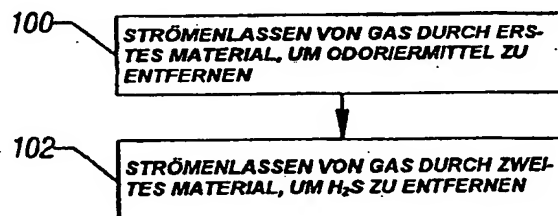
(71) Anmelder:
Plug Power, Inc., Latham, N.Y., US

(74) Vertreter:
Samson & Partner, Patentanwälte, 80538 München

(72) Erfinder:
Lieftink, Dick J., Utrecht, NL; Witt, Ellart K. de,
Utrecht, NL; Kinderen, Johannes M. der, Twello,
NL

(54) Bezeichnung: **Gasreinigungssystem**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Entfernung von Schwefel-Verbindungen aus einem Gasstrom, welches umfasst: Entfernen einer Odoriermittel-Komponente eines Gases in einem ersten Schritt durch In-Kontakt-Bringen des Gases mit einem ersten Material; und Entfernen von H₂S aus dem Gas in einem zweiten Schritt durch In-Kontakt-Bringen des Gases mit einem zweiten Material, das von dem ersten Material verschieden ist.



Beschreibung**Querverweis auf verwandte Anmeldungen**

[0001] Diese Anmeldung beansprucht die Priorität unter 35 USC 119(e) aus der U.S. Provisional Application No. 60/287,046, eingereicht am 27. April 2001, die Liefink et al. als Erfinder benennt und den Titel „GAS PURIFICATION SYSTEM“ besitzt. Diese Anmeldung wird hierin in ihrer Gesamtheit und für alle Zwecke durch Bezugnahme aufgenommen.

Hintergrund

[0002] Die Erfindung betrifft allgemein eine Technik und eine Vorrichtung zur Entschwefelung eines Kohlenwasserstoffstroms.

[0003] Eine Brennstoffzelle ist eine elektrochemische Vorrichtung, welche chemische Energie, die von einer Reaktion erzeugt wird, direkt in elektrische Energie umwandelt. Beispielsweise schließt eine Art von Brennstoffzelle eine Polymerelektrolytmembran (PEM), häufig als Protonenaustauschmembran bezeichnet, ein, welche nur Protonen gestattet, zwischen einer Anode und einer Kathode der Brennstoffzelle durchzutreten. An der Anode wird zweiatomiger Wasserstoff (ein Brennstoff) unter Erzeugung von Protonen umgesetzt, welche durch die PEM treten. Die durch diese Reaktion erzeugten Elektronen wandern unter Bildung eines elektrischen Stroms durch einen Stromkreis, der außerhalb der Brennstoffzelle liegt. An der Kathode wird Sauerstoff reduziert und reagiert mit den Protonen unter Bildung von Wasser. Die anodischen und kathodischen Reaktionen werden durch die folgenden Gleichungen beschrieben:

$$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \text{ an der Anode der Zelle und}$$

$$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \text{ an der Kathode der Zelle.}$$

[0004] Eine typische Brennstoffzelle weist eine Klemmenspannung von bis zu 1 Volt Gleichstrom auf. Für die Zwecke der Erzeugung viel größerer Spannungen können mehrere Brennstoffzellen zusammengebaut werden, um eine Anordnung zu bilden, die als Brennstoffzellen-Stapel bezeichnet wird, eine Anordnung, in der die Brennstoffzellen in Reihe elektrisch zusammengekoppelt sind, um eine größere Gleichstromspannung (z.B. eine Spanne nahe 100 Volt Gleichstrom) zu bilden und mehr Leistung bereitzustellen.

[0005] Der Brennstoffzellen-Stapel kann Flussplatten (z.B. Graphit-Verbundstoff- oder Metallplatten) einschließen, die eine auf der anderen gestapelt sind. Die Platten können verschiedene Oberflächenflusskanäle und Öffnungen einschließen, um beispielsweise die Reaktanten und Produkte durch den Brennstoffzellen-Stapel zu leiten. Mehrere PEMs (wobei jede mit einer speziellen Brennstoffzelle verbunden ist) können durch den ganzen Stapel hin-

durch zwischen den Anoden und Kathoden der verschiedenen Brennstoffzellen verteilt sein. Elektrisch leitende Gasdiffusionsschichten (GDSs) können an jeder Seite jeder PEM angeordnet sein, um als Gasdiffusionsmedium zu wirken und in einigen Fällen einen Träger für die Brennstoffzellen-Katalysatoren bereitzustellen. Auf diese Weise können Reaktantengase von jeder Seite der PEM entlang den Flusskanälen strömen und durch die GDSs diffundieren, um die PEM zu erreichen. Die PEM und ihr benachbartes Paar werden häufig in einer Anordnung zusammengebaut, die als Membranelektrodenanordnung (MEA) bezeichnet wird.

[0006] Ein Brennstoffzellen-System kann eine Brennstoff-Verarbeitungseinrichtung einschließen, die einen Kohlenwasserstoff (z.B. Naturgas oder Propan) in einen Brennstoffstrom für den Brennstoffzellen-Stapel umwandelt. Bei einer gegebenen Ausgangsleistung des Brennstoffzellen-Stapels muss der Brennstoffstrom zu dem Stapel den geeigneten stöchiometrischen Verhältnissen genügen, die durch die oben angeführten Gleichungen regiert werden. So kann ein Regler des Brennstoffzellen-Systems die Ausgangsleistung des Stapels überwachen und auf der Grundlage der überwachten Ausgangsleistung den Brennstoffstrom abschätzen, damit er die geeigneten stöchiometrischen Verhältnisse erfüllt. Auf diese Weise steuert der Regler, dass die Brennstoff-Verarbeitungseinrichtung diesen Strom erzeugt, und als Antwort darauf, dass der Regler eine Änderung der Ausgangsleistung nachweist, schätzt der Regler einen neuen Geschwindigkeit des Brennstoffstroms ab und steuert die Brennstoff-Verarbeitungseinrichtung entsprechend.

[0007] Das Brennstoffzellen-System kann eine Leistung für einen Stromverbraucher bereitstellen, wie einen Stromverbraucher, der aus Haushaltsgeräten und elektrischen Vorrichtungen gebildet wird, welche nach Bedarf ein- und ausgeschaltet werden können, so dass die Leistung variiert, die von dem Stromverbraucher gefordert wird. So kann die Belastung unter Umständen nicht konstant sein, sondern vielmehr kann die Leistung, die von dem Stromverbraucher verbraucht wird, im Lauf der Zeit variieren und sich abrupt in Schritten ändern. Wenn beispielsweise das Brennstoffzellen-System für ein Haus die Leistung bereitstellt, könnten verschiedene Haushaltsgeräte/elektrische Vorrichtungen des Hauses zu verschiedenen Zeitpunkten ein- und ausgeschaltet werden, was verursacht, dass die Belastung im Lauf der Zeit schrittweise variiert.

[0008] Brennstoffzellen verwenden im Allgemeinen Wasserstoff als Brennstoff, und es sind Brennstoffzellen-Systeme bekannt, die Naturgas oder Propan zu einem Wasserstoff-reichen Strom (häufig als Reformate bezeichnet) zur Verwendung als Brennstoff verarbeiten. Naturgas ist ein lockerer Ausdruck, der

eine Vielfalt von Kohlenwasserstoffgas-Zusammensetzungen beschreiben kann, die in großem Maß schwanken können, z.B. gemäß der Geographie, Temperatur, Jahreszeit usw. Zum Beispiel können einige Quellen von Naturgas typisch etwa 75 % CH_4 , 15 % Ethan (C_2H_6) und 5 % andere Kohlenwasserstoffe, wie Propan (C_3H_8) und Butan (C_4H_{10}), enthalten. In den U.S.A. kann Naturgas aus städtischen Energieversorgungsunternehmen die folgende allgemeine Zusammensetzung enthalten: 94 % Methan (CH_4); 3,2 % Ethan (C_2H_6); 0,7 % Propan (C_3H_8); 2,6 $\text{CO}_2 + \text{N}_2$; 0,25 ~ 1 Grains [1 Grain = 0,648 g]/100 ft^3 [1 ft = 0,3048 m] Schwefelwasserstoff (H_2S); 1,0 – 10 Grains/100 ft^3 Mercaptane; 10–20 Grains/100 ft^3 Gesamt-Schwefel.

[0009] Methan ist ein farbloses, geruchloses Gas mit einem großen Verteilungsschwankungsbereich in der Natur. Methan ist nicht toxisch, wenn es eingeatmet wird, aber es kann ein Ersticken durch Verringerung der eingeatmeten Konzentration an Sauerstoff hervorrufen. Aus diesem Grund werden gewöhnlich Spuren Mengen von zu riechenden organischen Schwefel-Verbindungen dem Naturgas zugesetzt, um für einen nachweisbaren Geruch zu sorgen (z. B. um Gaslecks leicht nachweisbar zu machen). Derartige Verbindungen werden im Allgemeinen als „Odoriermittel“ bezeichnet. Man wird anerkennen, dass ein Odoriermittel jede Verbindung bezeichnet, die einem Gas zugesetzt wird, um das Gas für Menschen durch den Geruch nachweisbar zu machen. Typische Odoriermittel-Mischungen umfassen Tertiärbutylmercaptan, $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$, und Dimethylsulfid, $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$. Zusätzliche Verbindungen können ebenfalls verwendet werden: Tetrahydrothiophen (THT oder „Thiophane“); Isopropylmercaptan; Propylmercaptan; und Methylthiethylsulfid. Zusätzliche Komponenten können auch im Naturgas vorliegen, wie Carbonylsulfid (COS), Schwefelkohlenstoff (CS_2) usw. Ähnlich können auch Propan-Brennstoffe eine Mischung von Komponenten enthalten.

[0010] Die Schwefel-Verbindungen, die mit Naturgas, Propan und anderen Brennstoffen verbunden sind (z. B. H_2S , COS), können Brennstoffzellen-Katalysatoren sowie die Brennstoff-Verarbeitungseinrichtungen-Katalysatoren abbauen. Aus diesem Grund schließen Brennstoffzellen-Systeme, die derartige Ströme verwenden, im Allgemeinen ein Entschwefelungsverfahren ein, um Schwefel-Verbindungen aus derartigen Strömen zu entfernen. Viele andere Verfahren erfordern ebenfalls die Entschwefelung von Gas oder Flüssigkeitsströmen, entweder um Katalysatoren zu schützen oder aus anderen Gründen. Beispielsweise kann Schwefel aus Verbrennungstreibstoffen entfernt werden, um die Bildung von Schwefeldioxid und anderen Abgaskomponenten zu verhindern, welche sauren Regen verursachen.

[0011] Es gibt einen anhaltenden Bedarf an einer

Anordnung und/oder Technik, um Gasströme zu entschwefeln und eines oder mehrere der oben erörterten Probleme anzusprechen.

Zusammenfassung

[0012] Allgemein stellt die Erfindung Verfahren und zugehörige Vorrichtungen zur Entfernung eines Odoriermittels und von Schwefel-Verbindungen aus einem Gasstrom, wie Naturgas, bereit (z.B. die Entfernung von derartigen Verbindungen auf weniger als 50 Teile pro Milliarde). Als Beispiele werden derartige Systeme typisch von Brennstoff-Verarbeitungseinrichtungssystemen benötigt, die so angepasst sind, dass sie Naturgas in Reformat zur Verwendung in Brennstoffzellen-Systemen überführen, wo das Odoriermittel und die Schwefelverbindungen anderenfalls die Brennstoff-Verarbeitungseinrichtung und die Brennstoffzellen-Katalysatoren vergiften könnten. Systeme gemäß der vorliegenden Erfindung beruhen auf der Verwendung von mindestens zwei Filtrationsstufen, so dass die Odoriermittel-Entfernungsfunktion von der allgemeinen Entfernung von H_2S getrennt ist. Dies ermöglicht vorteilhaft, dass die Größe und Ausrüstung jeder Stufe für eine spezifische Anwendung maßgeschneidert ist. Einige Ausführungsformen stellen auch modulare Systeme bereit, welche ermöglichen, dass einzelne Stufen unabhängig ersetzt werden, wenn sie mit Odoriermittel und Schwefel-Verbindungen gesättigt werden. Andere Merkmale und Vorteile werden hierin beschrieben.

[0013] Während beispielsweise Zeolith und aktivierte Kohlenstoff-Materialien häufig verwendet werden, um Odoriermittel und Schwefel-Verbindungen aus Naturgas zu filtern, neigt das Naturgas (manchmal als „Energieversorgungsgas“ bezeichnet) beispielsweise in einigen Gebieten Europas dazu, Konzentrationen an Carbonylsulfid (COS) und anderen Komponenten zu enthalten, die nicht von Zeolithen und aktiviertem Kohlenstoff absorbiert werden. In derartigen Systemen kann ein zweites Material, wie Nickeloxid, erforderlich sein, um Materialien wie COS zu entfernen. Derartige Materialien sind im Vergleich zu herkömmlicheren Absorbentien, wie Zeolithen und aktivierter Kohle, typisch teurer. Jedoch sind in Gebieten, wo schwierig zu absorbierende Komponenten, wie COS, vorhanden sind, die Konzentrationen im Allgemeinen immer noch niedrig genug, dass nur geringe Mengen der teuren Absorbentien erforderlich sind (als Beispiel, um ein Jahr Lebenszeit als Filter für eine gegebene Brennstoff-Verarbeitungseinrichtungsanwendung zu erzielen). Da COS-Absorbentien auch dazu tendieren, für die Absorption von Odoriermitteln und H_2S geeignet zu sein, ist es vorteilhaft, ein weniger teures Material in einer ersten Absorptionsstufe zu verwenden, um Odoriermittel und H_2S zu entfernen, um die Menge an sekundären Absorbentien, die für die anderen vorhandenen Schwefel-Verbindungen (z.B. COS) erforderlich sind, einzusparen.

[0014] Im Zusammenhang mit dieser Erfindung können die Ausdrücke Absorption und Adsorption austauschbar verwendet werden. In einigen Ausführungsformen können Odoriermittel und H_2S in einer ersten Stufe aus einem Gasstrom entfernt werden, und dann wird das verbleibende Carbonylsulfid und der verbleibende Schwefelkohlenstoff mit einem Katalysator umgesetzt, der geeignet ist, um diese Komponenten zu H_2S zu hydrolysieren. Das H_2S wird dann in einer nachfolgenden Stufe in ein zusätzliches Material, wie einen Zeolith oder aktiven Kohlenstoff, absorbiert. In einem Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren zur Entfernung von Schwefel-Verbindungen aus einem Gasstrom bereit, das die folgenden Schritte umfasst: Entfernen einer Odoriermittel-Komponente aus einem Gas in einem ersten Schritt durch In-Kontakt-Bringen des Gases mit einem ersten Material; und Entfernen von H_2S aus dem Gas in einem zweiten Schritt durch In-Kontakt-Bringen des Gases mit einem zweiten Material, das von dem ersten Material verschieden ist.

[0015] Ausführungsformen dieses Verfahrens können weiter irgendeine der folgenden Einzelheiten und zusätzlichen Schritte entweder allein oder in Kombination [umfassen]. Das erste Material kann einen Zeolith (z.B. einen Zeolith vom Typ X) umfassen. Die Odoriermittel-Verbindung kann mindestens eine aus: Tetrahydrothiophen, Tertiärbutylmercaptan, Isopropylmercaptan, Propylmercaptan, Dimethylsulfid und Methylethylsulfid sein. Das zweite Material kann ein H_2S -Absorbens umfassen. Ein weiterer Schritt kann umfassen: Umsetzen des Gases mit einem COS-Hydrolyse-Katalysator, um eine COS-Sulfidkomponente des Gases nach der Entfernung des Odoriermittels und vor der Entfernung des H_2S im zweiten Schritt in H_2S zu überführen. Der COS-Hydrolyse-Katalysator kann ein Material umfassen, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Thoriumdioxid, Lanthanoidenoxid, Aluminiumoxid, Cerdioxid, Molybdänoxid, Vanadiumoxid, Manganoxid, Cobaltoxid, Eisenoxid und Nickeloxid umfasst. Weitere Schritte können auch umfassen: Erwärmen eines dritten Materials auf eine Temperatur von mehr als $10^\circ C$, wobei das dritte Material so angepasst ist, dass es H_2S adsorbiert (z.B. ein Zeolith mit einer mittleren Porengröße von weniger als 10 Angström), und Strömenlassen des Gases durch das dritte Material vor dem In-Kontakt-Bringen des Gases mit dem ersten Material.

[0016] Ein weiterer Schritt kann das Strömenlassen des Gases aus dem zweiten Material durch ein viertes Material umfassen, das so angepasst ist, dass es eine sichtbare Anzeige eines H_2S -Nachweises bereitstellt. Verfahren gemäß der Erfindung können auch umfassen: Aufrechterhalten des ersten Materials bei einer ersten Temperatur; und Aufrechterhalten des zweiten Materials bei einer zweiten Temperatur, wobei die erste Temperatur von der zweiten Tempe-

ratur verschieden ist. Andere Verfahren gemäß der Erfindung können auch umfassen: Absorbieren der Odoriermittel-Komponente in das erste Material; und Ersetzen des ersten Materials durch frisches erstes Material, während das zweite Material nicht ersetzt wird. Noch andere Verfahren gemäß der Erfindung können umfassen: Absorbieren von H_2S in ein zweites Material; und Ersetzen des zweiten Materials durch frisches zweites Material, während das erste Material nicht ersetzt wird.

[0017] In einem weiteren Aspekt stellt die Erfindung eine Vorrichtung zur Entfernung von Schwefel-Verbindungen aus einem Gasstrom bereit. Das System umfasst ein erstes Material und ein zweites Material und eine Leitung mit einem Einlass und einem Auslass. Die Leitung sorgt für eine Fluidkommunikation von dem Einlass zu dem ersten Material, von dem ersten Material zu dem zweiten Material und von dem zweiten Material zum Auslass (d.h. das Gas strömt entlang der Leitung durch jede der zwei Stufen). Das erste Material ist für eine Absorption einer Odoriermittel-Verbindung geeignet, und das zweite Material ist für eine Absorption von H_2S geeignet. Das erste Material kann einen Zeolith umfassen, und bei dem ersten Material und dem zweiten Material kann es sich um verschiedene Substanzen handeln.

[0018] Vorteile und andere Merkmale der Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung, Zeichnung und den folgenden Ansprüchen ersichtlich.

Beschreibung der Zeichnungen

[0019] Fig. 1 zeigt ein Flussdiagramm eines Verfahrens zur Entfernung von Schwefel-Verbindungen aus einem Gasstrom.

[0020] Fig. 2 zeigt ein Flussdiagramm eines Verfahrens zur Entfernung von Schwefel-Verbindungen aus einem Gasstrom.

[0021] Fig. 3 zeigt ein schematisches Diagramm einer Vorrichtung zur Entfernung von Schwefel-Verbindungen aus einem Gasstrom.

[0022] Fig. 4 zeigt ein schematisches Diagramm einer Vorrichtung zur Entfernung von Schwefel-Verbindungen aus einem Gasstrom.

[0023] Fig. 5 zeigt ein schematisches Diagramm einer Vorrichtung zur Entfernung von Schwefel-Verbindungen aus einem Gasstrom.

Detaillierte Beschreibung

[0024] Mit Bezug auf Fig. 1 ist ein Flussdiagramm eines Verfahrens zur Entfernung von Schwefel-Komponenten aus einem Gasstrom gezeigt, welches die folgenden Schritte umfasst: (100) Strömenlassen des

Gases durch ein erstes Material, um Odoriermittel-Komponenten aus dem Gas zu entfernen; und (102) Strömenlassen des Gases durch ein zweites Material, um H_2S aus dem Gas zu entfernen. Alternativ ist mit Bezug auf Fig. 2 ein Flussdiagramm eines weiteren Verfahrens zur Entfernung von Schwefel-Verbindungen aus einem Gasstrom gemäß der vorliegenden Erfindung gezeigt, welches die Schritte umfasst: (200) Strömenlassen des Gases durch ein erstes Material, um Odoriermittel-Komponenten aus dem Gas zu entfernen; (202) Strömenlassen des Gases durch einen COS-Hydrolyse-Katalysator, um COS in dem Gas in H_2S zu überführen; und (204) Strömenlassen des Gases durch ein drittes Material, um H_2S aus dem Gas zu entfernen.

[0025] Mit Bezug auf Fig. 3 ist ein schematisches Diagramm einer Vorrichtung 300 zur Entfernung von Schwefel-Verbindungen aus einem Gasstrom gezeigt. Das System 300 umfasst ein Gefäß 301 mit einem Einlass 302 und einem Auslass 304. Das Gefäß 301 umfasst ein erstes Abteil 306, das ein erstes Material enthält, und ein zweites Abteil 308, das ein zweites Material enthält. Ein Gas wie Naturgas aus einer Energieversorgungsunternehmens-Leitung wird durch einen Einlass 302 eingespeist. Das Gas strömt in dem Gefäß 301 nach oben und tritt durch den Auslass 304 aus. Als Beispiel kann der Auslass 304 mit dem Einlass einer Brennstoff-Verarbeitungseinrichtung verbunden sein, die so angepasst ist, dass sie Naturgas in Reformat zur Verwendung in einer Brennstoffzelle überführt. Jedoch wird man anerkennen, dass die Erfindung nicht notwendigerweise auf diese Anwendung beschränkt ist (z.B. kann sie auch verwendet werden, um andere Arten von Gasen zu entschwefeln, und für andere Anwendungen).

[0026] Das erste Material im Abteil 302 ist ein Material, das zur Absorption von Odoriermittel-Verbindungen aus dem Gas geeignet ist. Wenn als Beispiel das Gas Methan ist und Odoriermittel auf Schwefel-Basis enthält, kann das erste Material ein Zeolith vom Typ X oder aktivierter Kohlenstoff sein, beispielsweise entweder in Monolith- oder Pelletform. Da es auch erforderlich sein kann, COS und andere Verbindungen zu entfernen, die nicht durch das erste Material absorbiert werden, ist das zweite Material in dem zweiten Abteil 308 als zweite Filtrationsstufe vorgesehen. Beispielsweise sind Nickel-Materialien (z.B. NiO) geeignete Materialien. Das zweite Material kann auch ein anderer Zeolith sein. Wenn beispielsweise CO_2 in dem Gasstrom anwesend ist und ein Zeolith vom Typ X als erstes Material verwendet wird, kann das CO_2 in den Poren des Zeoliths mit H_2S unter Bildung von COS reagieren. Um eine derartige COS-Bildung zu verhindern, kann ein Zeolith als das zweite Material gewählt werden, der eine ausreichend kleine Porengröße aufweist (z.B. kleiner als 10 Angström), um zu verhindern, dass CO_2 absorbiert wird.

[0027] Wie zuvor erwähnt, besteht ein Aspekt der Erfindung darin, dass es mit mehreren Filtrationsstufen möglich sein kann, einzelne Gefäßabteile oder Materialien (z.B. bei Wartungsintervallen) zu ersetzen, ohne dass das gesamte Entschwefelungsgefäß ersetzt werden muss. Die einzelnen Abteile und/oder die Kapazität der Materialmengen, die in dem Gefäß vorgesehen sind, können auch für eine gegebene Anwendung maßgeschneidert werden. Ein weiteres Merkmal der Erfindung kann eine elektrische Heizung einschließen, die mit dem ersten Material verbunden ist, um das erste Material bei einem Kaltstart (z.B. unter $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ als Beispiele) aufzuwärmen. Man wird anerkennen, dass die Wirksamkeit verschiedener Materialien, Gaskomponenten zu absorbieren, bei relativ niedrigen Temperaturen verringert sein kann. Ohne eine derartige Anordnung kann die Anfahrzeit eines Systems verzögert sein, während sich das Entschwefelungsbett mit dem Rest des Systems aufwärmt.

[0028] Als weiteres Beispiel kann ein Kaltstart-Modul (nicht gezeigt) mit irgendeinem der hierin beschriebenen Systeme (z.B. 300, 400, 500) verbunden sein. In einem derartigen Kaltstart-Modul kann eine elektrische Heizung betätigt werden, um Wärme an ein Adsorptionsmaterial zu liefern, das nur während des Anfahrens verwendet wird. Beispielsweise kann eine geringe Menge eines hoch aktiven weniger temperaturabhängigen Materials, wie Nickel, in dem Kaltstart-Modul verwendet werden. Die Menge muss nur relativ gering sein, da das Kaltstart-Modul nur während des Anfahrens verwendet wird. Wenn das System eine gewünschte Temperatur erreicht, kann der Gasstrom an dem Kaltstart-Modul vorbeigeleitet werden. In einigen Ausführungsformen ist das in dem Kaltstart-Modul verwendete Material aktiv genug, so dass eine elektrische Heizung nicht erforderlich ist.

[0029] Mit Bezug auf Fig. 4 ist ein schematisches Diagramm einer weiteren Vorrichtung 400 zur Entfernung von Schwefel-Verbindungen aus einem Gasstrom gezeigt. Das System 400 umfasst ein Gefäß 401 mit einem Einlass 402 und einem Auslass 404. Das Gefäß 401 schließt ein erstes Abteil 406, das ein erstes Material enthält, ein zweites Abteil 408, das ein zweites Material enthält, und ein drittes Abteil 410 ein, das ein drittes Material enthält. In dieser Ausführungsform strömt das Gas (in diesem Beispiel Methan) durch den Einlass 402 und durch das Material 406, bei dem es sich um ein Bett aus Zeolith-Pellets handelt, welche die Odoriermittel-Komponenten des Gases (Mercaptane, THT usw.) entfernen. Das Gas, das Wasserdampf enthält, strömt in das Material 408, das ein COS-Hydrolyse-Katalysator ist (das COS wird unter Erzeugung von H_2S mit Wasser umgesetzt: $COS + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2S$). Ein geeigneter COS-Hydrolyse-Katalysator ist der SCOS-Katalysator, der von Elf Atofina erhältlich ist. Andere geeignete Materialien umfassen Titandioxid, Zirkoniumdioxid,

Thoriumdioxid, Lanthanoidenoxid, Aluminiumoxid, Cerdioxid, Molybdänoxid, Vanadiumoxid, Manganoxid, Cobaltoxid, Eisenoxid und Nickeloxid.

[0030] In einigen Ausführungsformen kann das Wasser für diese Reaktion durch Einspritzen von Wasser in das Gefäß an einem Ort geliefert werden, der mit dem zweiten Material 408 verbunden ist. Das Gas strömt dann zu einem dritten Material 410, welches das in dem zweiten Material erzeugte H_2S absorbiert. Da CO_2 durch die Hydrolysereaktion von COS erzeugt wird und da, wie vorstehend erörtert, CO_2 mit H_2S in den Poren eines Zeoliths unter Bildung von COS reagieren kann, wenn das dritte Material ein Zeolith ist, kann es wünschenswert sein, dass das dritte Material eine genügend kleine Porengröße (z.B. < 10 Angström) aufweist, so dass das CO_2 nicht absorbiert wird.

[0031] Mit Bezug auf Fig. 5 ist ein schematisches Diagramm einer Vorrichtung 500 zur Entfernung von Schwefel-Verbindungen aus einem Gasstrom gezeigt. Das System 500 schließt ein Gefäß 501 mit einem Einlass 502 und einem Auslass 504 ein. Das Gefäß 501 schließt ein erstes Abteil 506, das ein erstes Material enthält, und ein zweites Abteil 508 ein, das ein zweites Material enthält. Ein drittes Abteil 510 ist zwischen dem zweiten Abteil 508 und dem Auslass 504 angeordnet. Das dritte Abteil enthält ein drittes Material und schließt ein Fenster 512 ein.

[0032] Das dritte Material ist so gewählt, dass es eine sichtbare Anzeige bereitstellt, wenn es mit Schwefel-Verbindungen in Kontakt kommt. Als Beispiel kann das Gas durch ein Material geleitet werden, das Bleiacetat enthält, wenn es aus dem Gefäß 501 durch den Auslass 504 austritt. Wie es in der Technik bekannt ist, wird Bleiacetat, das normalerweise weiß ist, schwarz, wenn es mit Schwefel-Verbindungen in Kontakt kommt, da es in Bleisulfid überführt wird. Andere geeignete Materialien sind in der Technik bekannt. Diese sichtbare Anzeige kann durch das Fenster 512 betrachtet werden. Auf diese Weise stellt das System 500 eine sichtbare Anzeige dafür bereit, wenn der Schwefel anfängt „durchzubrechen“. Mit anderen Worten, es ist eine sichtbare Anzeige vorgesehen, dass die absorbierenden Materialien in dem System aufgefrischt oder ersetzt werden müssen (z.B. ein Kundendienstbesuch).

[0033] Obwohl die Erfindung mit Bezug auf eine beschränkte Zahl von Ausführungsformen offenbart worden ist, wird der Fachmann, der den Vorteil dieser Offenbarung hat, zahlreiche Modifikationen und Abwandlungen davon anerkennen. Es ist beabsichtigt, dass die Erfindung alle derartigen Modifikationen und Abwandlungen abdeckt, wie sie in den wahren Geist und Bereich der Erfindung fallen.

ZUSAMMENFASSUNG

[0034] Allgemein stellt die Erfindung Verfahren und zugehörige Vorrichtungen zur Entfernung von Odoriermitteln und Schwefel-Verbindungen aus einem Gasstrom, wie Naturgas, bereit. Als Beispiel werden derartige Systeme typisch von Brennstoff-Verarbeitungssystemen benötigt, die so angepasst sind, dass sie Naturgas in Reformat zur Verwendung in Brennstoffzellensystemen überführen, wo das Odoriermittel und die Schwefel-Verbindungen anderenfalls die Brennstoff-Verarbeitungseinrichtung und die Brennstoffzellen-Katalysatoren vergiften könnten. Systeme gemäß der vorliegenden Erfindung beruhen auf der Verwendung von mindestens zwei Filtrationsstufen, so dass die Odoriermittel-Entfernungsfunktion von der allgemeinen Entfernung von H_2S getrennt ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Schwefel-Verbindungen aus einem Gasstrom, welches umfasst: Entfernen einer Odoriermittel-Komponente eines Gases in einem ersten Schritt durch In-Kontakt-Bringen des Gases mit einem ersten Material; und Entfernen von H_2S aus dem Gas in einem zweiten Schritt durch In-Kontakt-Bringen des Gases mit einem zweiten Material, das von dem ersten Material verschieden ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das erste Material einen Zeolith umfasst.
3. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das erste Material einen Zeolith vom Typ X umfasst.
4. Verfahren nach Anspruch 1, in dem die Odoriermittel-Verbindung ein Material umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Tetrahydrothiophen, Tertiärbutylmercaptan, Isopropylmercaptan, Propylmercaptan, Dimethylsulfid und Methylethylsulfid umfasst.
5. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das zweite Material ein H_2S -Absorbens umfasst.
6. Verfahren nach Anspruch 1, weiter umfassend: Umsetzen des Gases mit einem COS-Hydrolyse-Katalysator, um eine COS-Sulfid-Komponente des Gases nach Entfernung des Odoriermittels und vor der Entfernung des H_2S in dem zweiten Schritt in H_2S zu überführen.
7. Verfahren nach Anspruch 6, in dem der COS-Hydrolyse-Katalysator ein Material umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Thoriumdioxid, Lanthanoidenoxid, Aluminiumoxid, Cerdioxid, Molybdänoxid, Vanadiumoxid, Manganoxid, Cobaltoxid, Eisenoxid und Nickeloxid umfasst.

8. Verfahren nach Anspruch 7, weiter umfassend: Erwärmen eines dritten Materials auf eine Temperatur von mehr als 10 °C, wobei das dritte Material so angepasst ist, dass es H₂S adsorbiert; und Strömenlassen des Gases durch das dritte Material vor dem In-Kontakt-Bringen des Gases mit dem ersten Material.

9. Verfahren nach Anspruch 1, weiter umfassend: Strömenlassen des Gases aus dem zweiten Material durch ein viertes Material, das so angepasst ist, dass es eine sichtbare Anzeige eines H₂S-Nachweises bereitstellt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, weiter umfassend:
Aufrechterhalten des ersten Materials bei einer ersten Temperatur; und
Aufrechterhalten des zweiten Materials bei einer zweiten Temperatur, wobei die erste Temperatur von der zweiten Temperatur verschieden ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, weiter umfassend:
Absorbieren der Odoriermittel-Komponente in das erste Material; und
Ersetzen des ersten Materials durch frisches erstes Material, während das zweite Material nicht ersetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1, weiter umfassend:
Absorbieren von H₂S in das zweite Material; und
Ersetzen des zweiten Materials durch frisches zweites Material, während das erste Material nicht ersetzt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 1, weiter umfassend:
Strömenlassen des Gases durch ein Kaltstart-Material, das Nickel umfasst, während eines Schritts des Anfahrens des Systems;
Vorbeileiten des Gases weg von dem Kaltstart-Material, wenn eine Temperatur des ersten Materials auf ein vorbestimmtes Niveau ansteigt.

14. Vorrichtung zur Entfernung von Schwefel-Verbindungen aus einem Gasstrom, umfassend:
ein erstes Material und ein zweites Material;
eine Leitung mit einem Einlass und einem Auslass, wobei die Leitung eine Fluidkommunikation von dem Einlass zu dem ersten Material bereitstellt, die Leitung eine Fluidkommunikation von dem ersten Material zu dem zweiten Material bereitstellt und die Leitung eine Fluidkommunikation von dem zweiten Material zu dem Auslass bereitstellt;
wobei das erste Material für die Absorption einer Odoriermittel-Verbindung geeignet ist und
wobei das zweite Material für die Absorption von H₂S geeignet ist.

15. Vorrichtung nach Anspruch 14, in der das erste Material einen Zeolith umfasst.

16. Vorrichtung nach Anspruch 14, in der das erste Material und das zweite Material verschiedene Substanzen sind.

17. Vorrichtung nach Anspruch 14, in der die Odoriermittel-Verbindung ein Material umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Tetrahydrothiophen, Tertiärbutylmercaptan, Isopropylmercaptan, Propylmercaptan, Dimethylsulfid und Methylethylsulfid umfasst.

18. Vorrichtung nach Anspruch 14, in der das zweite Material ein COS-Hydrolyse-Katalysator ist.

19. Vorrichtung nach Anspruch 18, in der der COS-Hydrolyse-Katalysator ein Material umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Titandioxid, Zirkondioxid, Thoriumdioxid, Lanthanoidenoxid, Aluminiumoxid, Cerdioxid, Molybdänoxid, Vanadiumoxid, Manganoxid, Cobaltoxid, Eisenoxid und Nickeloxid umfasst.

20. Vorrichtung nach Anspruch 19, weiter umfassend ein drittes Material, das so angepasst ist, dass es einen Strom des Gasstroms aus dem zweiten Material empfängt, wobei das dritte Material ein Zeolith-Material mit einer mittleren Porengröße von weniger als 10 Angström ist.

21. Vorrichtung nach Anspruch 14, weiter umfassend eine elektrische Heizung, die so angepasst ist, dass sie selektiv das erste Material erwärmt.

22. Vorrichtung zur Entfernung von Schwefel-Verbindungen aus einem Gasstrom, umfassend:
eine erste Stufe und eine zweite Stufe;
eine Leitung mit einem Einlass und einem Auslass, wobei die Leitung eine Fluidkommunikation von dem Einlass zu der ersten Stufe, von der ersten Stufe zu der zweiten Stufe und von der zweiten Stufe zu dem Auslass bereitstellt;
wobei die erste Stufe ein Zeolith-Material umfasst; und
wobei die zweite Stufe ein Material umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die H₂S-Absorbenzien und COS-Hydrolyse-Katalysatoren umfasst.

23. Vorrichtung nach Anspruch 22, in der die erste Stufe lösbar mit der Leitung verbunden ist und in der die zweite Stufe lösbar mit der Leitung verbunden ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

